

GRAU DE QUÍMICA
Facultat de Química – Universitat Rovira i Virgili

DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS ALIFÀTICS I AROMÀTICS EN ÀCID CLORHÍDRIC MITJANÇANT HS-GC/MS

Treball de fi de grau
2024-2025



Autora: Abril Milà Pasano

Tutores de l'empresa: Anita Artigas i Anna Espasa

Tutora acadèmica: Rosa Maria Solé

Empresa: Covestro AG

ÍNDEX

1.	<i>OBJECTIU</i>	6
2.	<i>INTRODUCCIÓ</i>	6
	2.1. DESCRIPCIÓ DE L'EMPRESA.....	6
	2.2. PROCÉS DE PRODUCCIÓ DE L'HCL.....	7
3.	<i>FONAMENT TEÒRIC</i>	8
	3.1. CROMATOGRAFIA DE GASOS	8
	3.2. DETECTORS	9
	3.3. TÈCNICA D'EXTRACCIÓ HEADSPACE.....	10
	3.4. METODOLOGIA.....	11
4.	<i>PART EXPERIMENTAL</i>	12
	4.1. REACTIUS I PATRONS.....	12
	4.2. EQUIP I SOFTWARE.....	14
	4.3. CONDICIONS DEL MÈTODE.....	15
	4.5. VALIDACIÓ DEL MÈTODE.....	21
5.	<i>RESULTATS I DISCUSIÓ</i>	22
	5.1. IDENTIFICACIÓ DELS PICS	22
	5.2. CALIBRATGE	24
	5.3. ESTUDI DE LA COMPETÈNCIA ENTRE COMPOSTOS	31
	5.4. DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS EN UNA MOSTRA.....	32
6.	<i>CONCLUSIONS</i>	34
7.	<i>BIBLIOGRAFIA</i>	35

RESUM

L'àcid clorhídric, (HCl) subproducte principal en la síntesi de MDI (diisocianat de metilè), pot tenir aplicacions alimentàries i industrials, sempre que compleixi estrictes requisits de puresa. En aquest treball s'ha desenvolupat un mètode analític mitjançant cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS), combinada amb la tècnica d'extracció en espai de cap (headspace), per a la detecció i quantificació de compostos orgànics alifàtics i aromàtics presents com a impureses en mostres d'HCl.

S'han identificat i calibrat vint compostos, assolint coeficients de determinació superiors a 0,99 en la majoria de casos. A través de mostres reals, el mètode ha demostrat capacitat de detecció en concentracions inferiors a 1 ppm, complint amb els requeriments analítics exigits.

Aquest projecte aporta una eina analítica aplicable al control de qualitat industrial en la planta de Covestro a Tarragona, garantint la seguretat i eficàcia en l'aprofitament del subproducte HCl.

ABSTRACT

Hydrochloric acid (HCl), the main by-product in the synthesis of MDI (methylene diisocyanate), can have food and industrial applications, provided it meets strict purity requirements. In this study, an analytical method has been developed using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), combined with the headspace extraction technique, for the detection and quantification of aliphatic and aromatic organic compounds present as impurities in HCl samples. Twenty compounds have been identified and calibrated, achieving determination coefficients above 0,99 in most cases. Through real samples, the method has demonstrated detection capability at concentrations below 1 ppm, meeting the required analytical standards.

This project provides an analytical tool applicable to industrial quality control at Covestro's plant in Tarragona, ensuring safety and efficiency in the utilization of the HCl by-product.

1. OBJECTIU

L'objectiu del projecte és desenvolupar un mètode per a la determinació i quantificació d'impureses orgàniques aromàtiques i alifàtiques en mostres d'àcid clorhídric, mitjançant cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses amb extracció en espai de cap.

El desenvolupament del mètode suposaria una eina analítica aplicable al control de qualitat industrial en la planta de Covestro a Tarragona, garantint la seguretat i eficàcia en l'aprofitament del subproducte HCl.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. DESCRIPCIÓ DE L'EMPRESA

Covestro és una empresa alemana líder en la producció de materials i solucions innovadores de poliuretà i policarbonat. Els seus productes inclouen isocianats i poliols per escumes cel·lulars, grànuls de poliuretans termoplàstics i policarbonat, així com també additius a base de poliuretans utilitzats en la fabricació de recobriments i adhesius. És una empresa derivada de Bayer, fundada l'any 2015, anteriorment denominada Bayer MaterialScience. La companyia té la seva seu a Leverkusen i opera a nivell mundial amb una presència destacada en més de 30 països.

Pel que fa a Tarragona, Covestro compta amb una planta de MDI i àcid clorhídric, una planta de clor i sosa càustica, un hub ferroviari i infraestructures de suport per a altres empreses del seu Parc Químic. El MDI s'utilitza principalment com a precursor del poliuretà rígid per a l'aïllament tèrmic en aplicacions de construcció. L'àcid clorhídric és la base de molts productes d'higiene i sanejament, com el tractament d'aigües o en la indústria alimentària. La sosa càustica s'utilitza en sectors tan diversos com la paperera, els sabons i detergents o la indústria alimentària. El clor és utilitzat com a matèria primera per a la seva planta de MDI.

2.2. PROCÉS DE PRODUCCIÓ DE L'HCL

L'àcid clorhídric al 31% s'obté com a subproducte dins de la planta de MDI. El procés comença amb la producció de fosgè (COCl_2), que es genera a partir de carboni monòxid (CO) i clor (Cl_2), provinents respectivament de la planta de CO i la planta ELO. Aquest fosgè reacciona amb MDA (metilè dianilina), que s'ha sintetitzat prèviament a partir d'anilina i formaldehid a la planta de MDA. En la Fig.1. es mostra el diagrama complet del procés de producció del MDI on s'obté també l'àcid clorhídric com a subproducte.

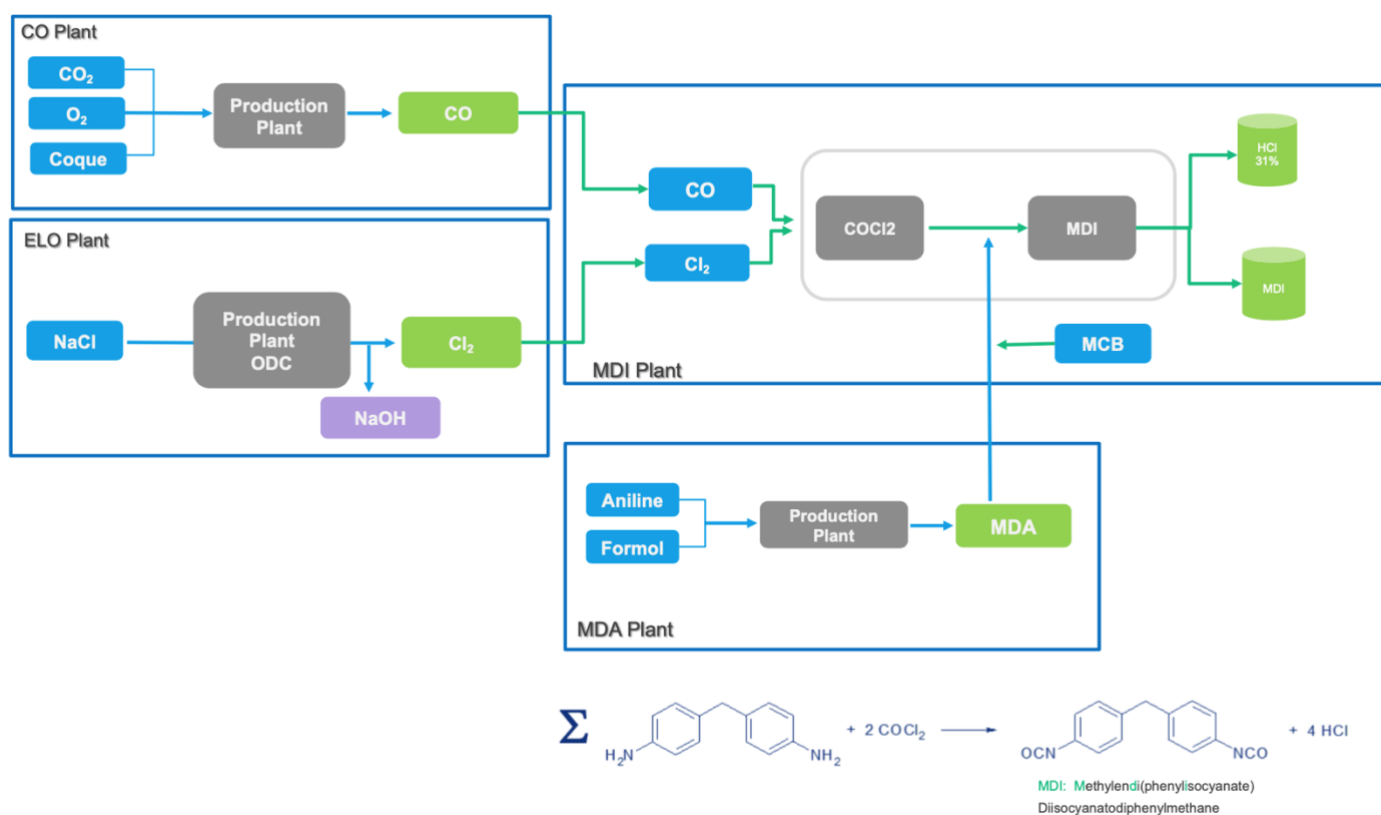


Fig.1. Diagrama del procés de producció de l'HCl (Covestro).

El contingut orgànic de l'HCl és important perquè l'HCl es comercialitza com a àcid clorhídric "Food-Grade", o bé es comprimeix en forma de gas i es ven als fabricants de PVC. Tots dos sectors tenen una tolerància extremadament baixa als compostos orgànics en els seus processos.

3. FONAMENT TEÒRIC

3.1. CROMATOGRAFIA DE GASOS

La cromatografia de gasos és una tècnica de separació basada en la volatilitat i les interaccions físiques dels components d'una mescla amb la fase estacionària de la columna.

La mostra es vaporitza i es transporta amb un gas inert, que acostuma a ser heli, nitrogen o argó. A mesura que els diferents compostos recorren la columna capil·lar, obtenen temps de retenció (t_R) característics segons la seva polaritat i punt d'ebullició. Finalment, el detector enregistra un senyal proporcional a la concentració de cada component, generant el cromatograma amb pics separats. En la següent figura (*Fig.2.*) es pot veure de forma esquemàtica com es duu a terme l'anàlisi d'una mostra (mostra composta per els anàlits. A, B, C i D) per cromatografia de gasos.

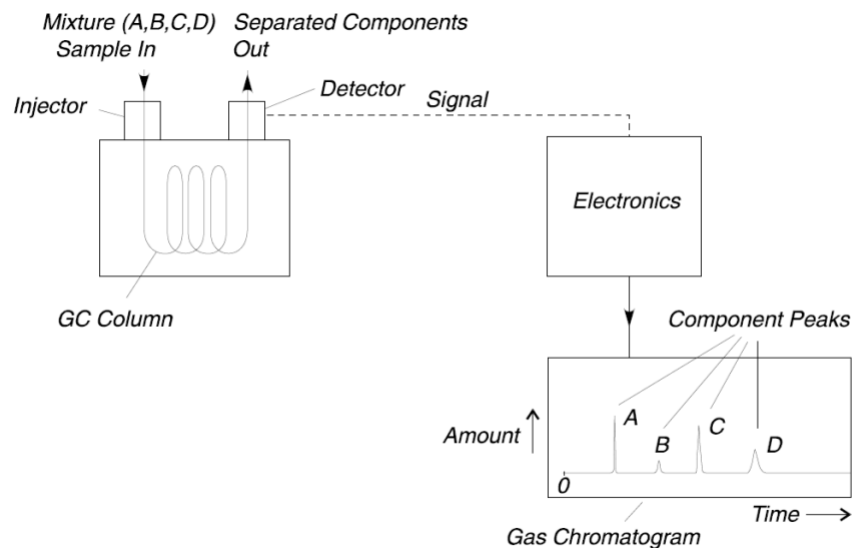


Fig.2. Diagrama esquemàtic d'un cromatògraf de gasos².

En el diagrama de la *Fig.3.* es mostra el funcionament d'un cromatògraf de gasos: des de la injecció de la mostra fins a la seva separació, detecció i registre dels resultats.

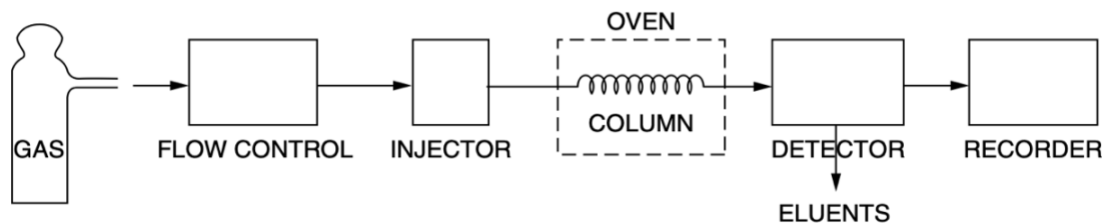


Fig. 3. Diagrama de blocs d'un cromatògraf de gasos².

3.2. DETECTORS

Els detectors amb els que s'ha treballat en el projecte són els següents: detector de captura d'electrons (ECD) i l'espectroscopia de masses (MS).

L'**ECD** és un detector no destructiu que detecta compostos que contenen halògens (com clor, fluor o brom), així com altres grups fortament electronegatius. Utilitza una font radioactiva per generar electrons lliures, quan un compost electronegatiu entra al detector, captura alguns d'aquests electrons, i és aquesta reducció d'electrons el que es mesura.¹

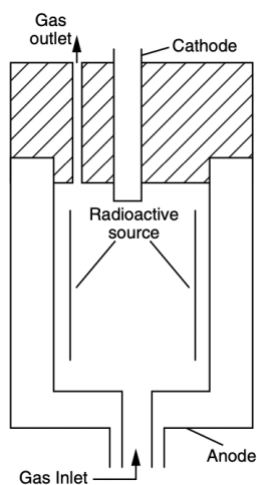


Fig. 4. Esquema d'un detector ECD¹.

L'**espectròmetre de masses** (MS) identifica substàncies pures fragmentant les molècules i mesurant la relació massa/càrrega (m/z) dels ions resultants. La mostra (o el senyal procedent del GC) es bombardeja amb electrons o s'ionitza químicament. Els ions generats són analitzats

segons la seva relació m/z i s'obté el patró d'espectre de masses característic de cada compost, permetent així la seva identificació.

La imatge *Fig.5.* mostra de manera esquemàtica el funcionament d'un espectròmetre de masses: des de la introducció de la mostra, la ionització, la separació dels ions segons la seva relació massa/càrrega, fins a la detecció i generació de l'espectre de masses.

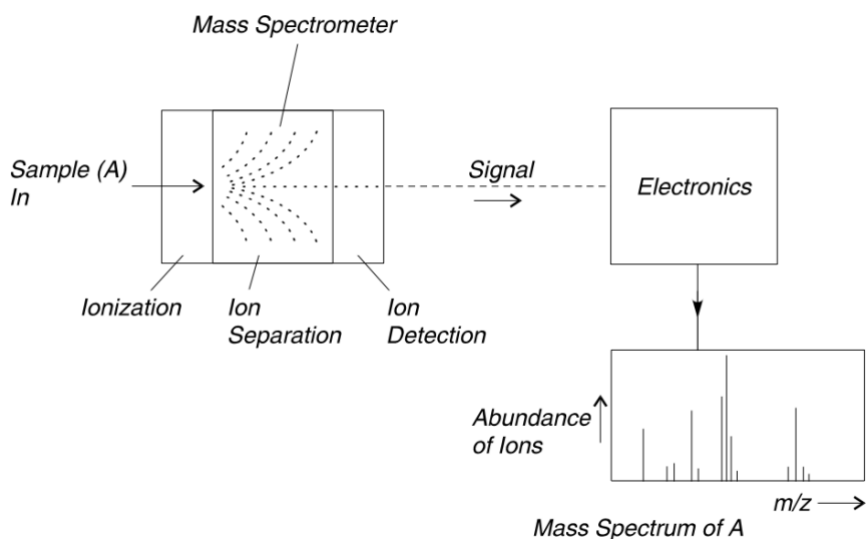


Fig. 5. Diagrama esquemàtic de la espectròmetre de masses².

3.3. TÈCNICA D'EXTRACCIÓ HEADSPACE

En mostres complexes, l'analit d'interès presenta dificultats per separar-se de la matriu. Per afavorir aquesta desorció, s'utilitzen tècniques específiques que permeten obtenir tant la desorció com la concentració de l'analit d'interès. A més, la injecció directa de mostres complexes sense un pretractament previ pot provocar l'obstrucció de l'injector, la contaminació de la columna o fins i tot fer malbé el cromatògraf.

En aquest mètode s'aplica la tècnica de l'espai de cap per a l'extracció. Aquesta tècnica és adequada per a mostres sòlides i líquides i permet volatilitzar només les substàncies d'interès

regulant la temperatura. El procés consisteix a dipositar la mostra en un vial segellat amb un sèptum. Aquest vial s'introdueix dins un forn a una temperatura controlada, fent que els compostos d'interès es volatilitzin i s'estableixi un equilibri entre la fase gasosa i la matriu. Posteriorment, amb una xeringa automàtica s'extrau un volum concret de la fase gasosa, que es transfereix a l'injector de la cromatografia de gasos.^{3,4}

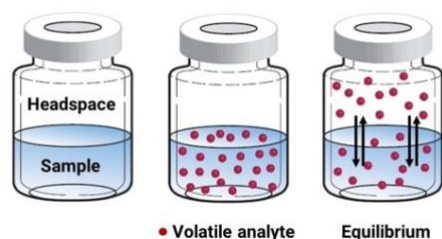


Fig.6. Representació del contingut volàtil que surt de la capa de mostra i estableix un equilibri entre la mostra i l'espai de cap. (Agilent)

3.4. METODOLOGIA

La metodologia que es segueix és la **calibració per patró extern**. En un mètode amb estàndard extern, es fan anàlisis separades amb quantitats conegudes d'analits, i les àrees de pic resultants s'utilitzen per obtenir factors de resposta calibrats. En anàlisis posteriors de mostres amb concentracions desconegudes, les concentracions dels analits es calculen aplicant els factors de resposta obtinguts a partir de les anàlisis estàndard.

Com que, en un mètode estàndard extern, no hi ha cap pic estàndard l'àrea del qual canviï amb les variacions de la mida d'injecció, la mida d'injecció de la mostra ha de ser reproduïble d'una execució a una altra. Per tant, els mètodes estàndard externs s'utilitzen millor amb un mostrejador automàtic. No es recomanen per a la injecció manual.

4. PART EXPERIMENTAL

4.1. REACTIUS I PATRONS

Els patrons utilitzats durant la part experimental van ser els següents:

Compost	CAS	Teb (°C)	Tipus	PM (g/mol)
Benzè	71-43-2	80,1	Aromàtic	78,11
Toluè	108-88-3	110-110	Aromàtic	92,14
Clorobenzè	108-90-7	132	Aromàtic	112,55
1,2-Diclorobenzè	95-50-1	170-180	Aromàtic	147
1,3-Diclorobenzè	541-73-1	172-173	Aromàtic	147
1,4-Diclorobenzè	106-46-7	173	Aromàtic	147
2-Clorotoluè	95-49-8	157-159	Aromàtic	126,58
3-Clorotoluè	108-41-8	160-162	Aromàtic	126,58
4-Clorotoluè	106-43-4	162	Aromàtic	126,58
1,2,4-Triclorobenzè	120-82-1	214	Aromàtic	181,4
1,2,3-Triclorobenzè	87-61-6	218-219	Aromàtic	181,4
Cloroform	67-66-3	60,5-61,5	Alifàtic	119,37
Tetraclorur de carboni	56-23-5	76-77	Alifàtic	153,8
2,4-Diclorotoluè	95-73-8	200	Aromàtic	161,03
2,6-Diclorotoluè	118-69-4	196-203	Aromàtic	161,03
1,1,1-tricloroetà	71-55-6	74-76	Alifàtic	133,4
Tricloroetilè	79-01-6	86,7	Alifàtic	131,38
Bromodiclorometà	75-27-4	87	Alifàtic	163,83
Bromotriclorometà	75-62-7	105	Alifàtic	198,27
Tetracloroetà	127-18-4	121	Alifàtic	165,8
Dibromoclorometà	124-48-1	119-120	Alifàtic	208,28
Bromoform	75-25-2	146-150	Alifàtic	252,73
1,1,2,2-Tetracloroetà	79-34-5	147	Alifàtic	167,8
Hexaclorobenzè	118-74-1	323-326	Aromàtic	284,8

Taula 1. Llistat dels patrons utilitzats en la calibració del mètode

En primer lloc, es va dur a terme una recerca bibliogràfica amb l'objectiu de conèixer les característiques més rellevants dels compostos a analitzar. A més de la informació exposada a la

Taula 1, es va buscar la solubilitat teòrica, i es va observar que tots els compostos coincidien en ser poc solubles o insolubles en aigua i HCl, però solubles en metanol.

A continuació es mostra una taula amb la disponibilitat dels patrons al laboratori, on s'indica els compostos que es trobaven en qualitat de solució estàndard i els que es trobaven en altres formats, és a dir, en botelles del reactiu amb puresa entre el 97-99,99%. En el treball sempre es prioritza l'ús de la solució de qualitat estàndard.

AROMÀTICS	CAS	Standard Solution Chemlab	en altres formats
Benzè	71-43-2	-	x
Toluè	108-88-3	-	x
Clorobenzè	108-90-7	-	x
1,2-Diclorobenzè	95-50-1	5000 ppm	x
1,3-Diclorobenzè	541-73-1	5000 ppm	x
1,4-Diclorobenzè	106-46-7	5000 ppm	x
2-Clorotoluè	95-49-8	5000 ppm	x
3-Clorotoluè	108-41-8	100 ppm	x
4-Clorotoluè	106-43-4	5000 ppm	x
1,2,4-Triclorobenzè	120-82-1	5000 ppm	x
1,2,3-Triclorobenzè	87-61-6	5000 ppm	x
2,4-Diclorotoluè	95-73-8	-	-
2,6-Diclorotoluè	118-69-4	100 ppm	x
Hexaclorobenzè	118-74-1	100 ppm	x

ALIFÀTICS			
Cloroform	67-66-3	5000 ppm	x
Tetraclorur de carboni	56-23-5	5000 ppm	x
1,1,1-tricloroetà	71-55-6	1000 ppm	-
Tricloroetilè	79-01-6	5000 ppm	x
Bromodiclorometà	75-27-4	-	x
Bromotriclorometà	75-62-7	100 ppm	x

Tetracloroetà	127-18-4	5000 ppm	x
Dibromoclorometà	124-48-1	100 ppm	x
Bromoform	75-25-2	5000 ppm	x
1,1,2,2-Tetracloroetà	79-34-5	100 ppm	x

Taula 2. Llistat de la disponibilitat dels patrons al laboratori.

4.2. EQUIP I SOFTWARE

Els equips amb els quals s'ha treballat són:

- Cromatògraf de gasos Perkin Elmer Clarus 690
- Espectòmetre de masses Perkin Elmer Clarus SQ 8 GC/MS
- Mostrejador Headspace Perkin Elmer Turbomatrix 40
- Vials Headspace 20 ml - Séptum de Butyl/PTFE

En la *Fig. 7.* es mostra una imatge de l'equip utilitzat en el projecte.

Els softwares amb els quals s'ha treballat són:

- TurboMass 6.1.2
- TC Navigator



Fig. 7. Cromatògraf de gasos i espectrometre de masses amb mostrejador headspace Perkin Elmer.

4.3 CONDICIONS DEL MÈTODE

Condicions provisionals

Inicialment, es va utilitzar una columna provisional (columna 1) en el mètode de determinació de compostos aromàtics i alifàtics, amb l'objectiu de poder familiaritzar-se amb l'equip fins que no arribés la columna més adient pel mètode (columna 2). La *columna 1* es va estar utilitzant durant el període d'un mes, fent ús del detector ECD i el software *TC Navigator*.

Amb aquestes condicions inicials, i provisionals, es van trobar diferents dificultats, com ara que els compostos clorobenzè, 2-clorotoluè, 3-clorotoluè i 4-clorotoluè van presentar temps de retenció massa similars, fet que va dificultar l'ajust precís de les rectes de calibratge. En el cas del benzè i el toluè, els dos únics compostos no halogenats, ni tan sols es van poder identificar els pics i, per tant, tampoc es va poder construir la recta.

Malgrat aquestes limitacions, la resta de compostos van ser correctament identificats, i es van poder construir rectes de calibratge amb coeficients de determinació (R^2) superiors a 0,99, en la majoria dels casos, indicant una bona linealitat en la resposta del detector. En la *Taula 18* dels annexos es poden veure els coeficients de determinació obtinguts per a cada compost.

Condicions finals

A partir del juliol es va utilitzar la *columna 2*, més específica pel mètode, ja que al ser més prima presenta avantatges que afavoreixen la determinació dels compostos a analitzar, proporcionant major eficiència, resolució i millor detecció.

El fet de passar d'una columna de 0,53 mm a una de 0,25 de diàmetre intern millora la eficiència cromatogràfica per les següents raons:⁵

1. Al tenir menor diàmetre el flux de gas portador pot mantenir una velocitat lineal òptima amb menys difusió dels anàlits i això comporta una millor resolució, pics més estrets i ben separats.
2. Una columna més prima també aporta major eficiència, ja que al tenir menys dispersió de banda tenim més plats teòrics.

3. La detecció millora, perquè una columna més estreta concentra millor l'anàlit.

Les característiques de les columnes cromatogràfiques, el mostrejador, l'injector i el gradient de temperatures del forn amb les que s'ha treballat són les següents:

Columna cromatogràfica	1	2
Fase estacionària	Crossbond trifluoropropylmethyl polysiloxane	Crossbond trifluoropropylmethyl polysiloxane
Tipus	Capil·lar	Capil·lar
Longitud	30m	30m
Diàmetre	530µm	250µm
Espessor	0,25µm	0,25µm
Temperatura màxima	310°C	310°C

Taula 3. Característiques de les columnes cromatogràfiques amb les que s'ha treballat.

Condicions inicials del mostrejador d'espai de cap			
Temperatura (°C)		Temps (min)	
Forn	80	Presurització	2
Loop	85	Injecció	0,07
Transfer Line	95		

Taula 4. Característiques del mostrejador d'espai de cap.

Injector: Split-splitless en mode Split, amb una partició de 9.8:1 i un flux de 10mL/min.

Gas portador: Heli

Gradient	°C/min	Temperatura(°C)	Temps d'espera(min)
Inici	0	34	5
Rampa 1	1,5	65	0
Rampa 2	5	140	0
Rampa 3	10	190	5

Taula 5. Gradient de temperatures de l'anàlisi.

Temps d'anàlisi: 50 min

4.4. PREPARACIÓ DE LES SOLUCIONS PATRÓ

Reactius:

- Acid Clorhídric c(HCl) 32% d=1.16 Analytical reagent grade Fisher Scientific
- Metanol for HPLC gradient
- Aigua milli-Q
- Patrons detallats en la llista de la *Taula.1*

Procediment:

En començar el mètode amb la *columna 2*, es va optar per reduir la llista inicial de 24 patrons a 13, donant prioritats als compostos que apareixen en els mètodes de Covestro associats al tipus de producció més semblant al de la planta de Tarragona. Aquesta selecció va permetre enfocar l'anàlisi en els compostos més rellevants i representatius.

La llista de patrons retallada és la següent:

Compost	CAS	Teb (°C)	Tipus
Benzè	71-43-2	80,1	Aromàtic
Toluè	108-88-3	110-110	Aromàtic
Clorobenzè	108-90-7	132	Aromàtic
1,2-Diclorobenzè	95-50-1	170-180	Aromàtic
1,3-Diclorobenzè	541-73-1	172-173	Aromàtic
1,4-Diclorobenzè	106-46-7	173	Aromàtic
2-Clorotoluè	95-49-8	157-159	Aromàtic
3-Clorotoluè	108-41-8	160-162	Aromàtic
4-Clorotoluè	106-43-4	162	Aromàtic
1,2,4-Triclorobenzè	120-82-1	214	Aromàtic
1,2,3-Triclorobenzè	87-61-6	218-219	Aromàtic
2,4-Diclorotoluè	95-73-8	200	Aromàtic
2,6-Diclorotoluè	118-69-4	196-203	Aromàtic

Taula 6. Llistat retallat dels patrons prioritaris.

Tot i haver reduït la llista, un cop finalitzada la determinació dels 13 primers compostos, s'acaben per analitzar tots per tal de deixar feta una determinació el més completa possible.

Inicialment, per cada anàlit es va construir una recta de calibratge. Per a cada compost es van preparar patrons de 0,25, 0,50, i 1ppm per triplicat.

NOTA: Els compostos a determinar presenten una solubilitat baixa o nul·la en aigua i HCl, que és la matriu. Per aquest motiu, els compostos que es preparen a partir del reactiu pur, la seva dissolució s'inicia amb metanol, es continua amb una solució intermitja de metanol i HCl 1:1, i finalment s'incorporen a la matriu d'HCl al 16%. La resta de patrons ja venen diluïts en metanol a concentracions de 5000, 1000 o 100ppm.

La preparació es realitza en fred, seguint els passos següents:

1. Preparació de la matriu d'HCl al 16%

Es prepara una barreja 1:1 d'àcid clorhídric al 32% i aigua destil·lada mili-Q en un matràs aforat de 100 ml i es refreda al bany tèrmic a 10 °C un mínim de 10 min.

La dilució de l'HCl 32% al 16% és important, ja que no es pot injectar al cromatògraf un àcid de concentració superior al 20%.

2. Preparació de la solució HCl:MeOH

Es prepara una solució de 50 ml 1:1 d'àcid clorhídric i metanol en un matràs aforat. Es refrigera a 10 °C en bany tèrmic durant mínim 10 minuts.

3. Preparació de la solució intermèdia de 10 ppm

Es pipeteja 100 µL de la solució estàndard de 5000 ppm* i es porten al matràs de 50 mL que conté la barreja HCl:MeOH. La solució intermèdia es manté freda en el bany tèrmic.

**Pels patrons que no hi ha solució estàndard, es pipeteja 100 µL de la solució mare preparada de 1000 ppm. Pels patrons que venen de 100 ppm es pipeteja 100 µL i es transfereix directament al vial de 10 mL sense dilució, per obtenir una concentració final de 1 ppm, 50 µL per obtenir 0,50 ppm i 25 µL per obtenir 25 ppm.*

4. Preparació de vials finals per a Headspace

S'afegeixen 10 ml de la solució de HCl al 16% al vial de headspace de 20 ml i s'hi afegeix el volum necessari de la solució intermèdia de 10 ppm per obtenir la concentració final desitjada. Els volums a afegir són 0,25 ml, 0,50 ml i 1 ml per obtenir concentracions finals de 0,25 ppm, 0,50 ppm i 1 ppm del patró, preparant cada concentració per triplicat.

Els vials es tanquen immediatament després de l'addició i un cop acabada la preparació s'analitzen mitjançant GC-MS.

○ Preparació de les solucions mare

En cas necessari, les solucions mare es preparen a partir de reactius purs:

Es pesa 0,1 g de compost pur a la balança analítica i es dissol en 100 mL de metanol, obtenint una concentració de 1000 ppm.

En la següent imatge *Fig.8.* apareix un esquema del procés de dilució on es detalla quin és el camí a seguir segons la concentració de partida.

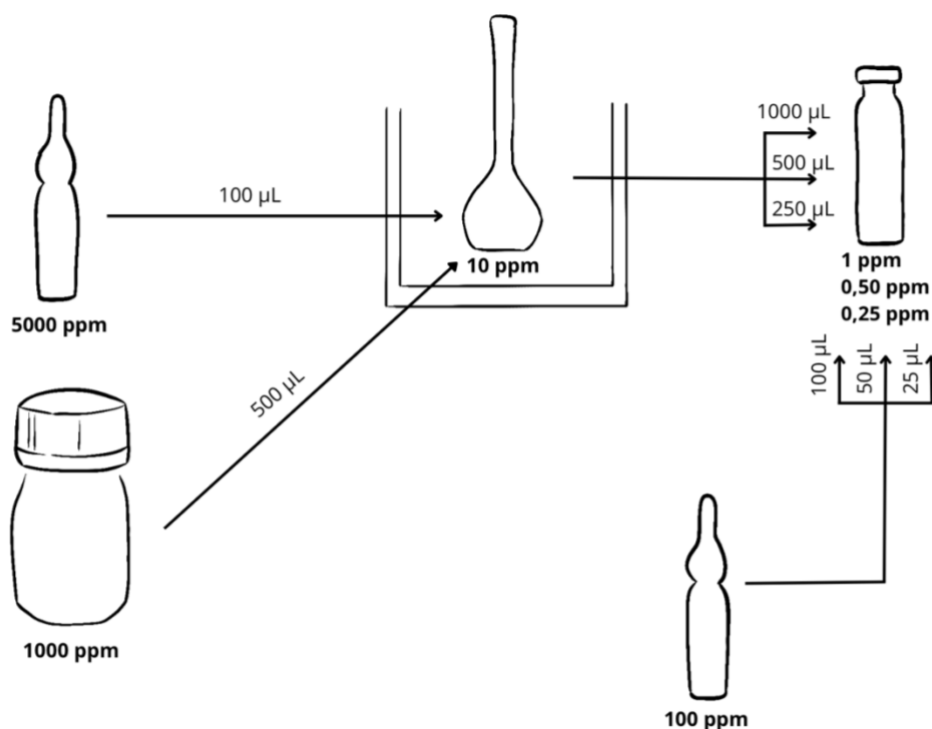


Fig. 8. Esquema del procés de les dilucions dels patrons.

Posteriorment, es van preparar vials que contenien un mix de tots els compostos aromàtics i un altre amb tots els compostos alifàtics de la llista, en excepció dels patrons que, de moment, no estaven disponibles al laboratori (2,4 diclorotolué, hexaclorobenzè, 1,1,1-tricloroetà i 2,6 diclorotolué que va quedar esgotat a mig procediment). Finalment, es va preparar un mix conjunt amb els patrons aromàtics i els alifàtics per agrupar tots els compostos.

Aquest mix es prepara per aproximar-se a la realitat de les mostres, ja que en les mostres reals existeix una competència entre els compostos volàtils per ocupar l'espai de cap. Aquesta competència provoca que les mateixes concentracions donin àrees menors a les que donarien si es trobessin els compostos sols en el vial.

A diferència de la preparació dels patrons individuals, en les solucions mixtes, la dilució intermèdia de 10 ppm es prepara en HCl i no en HCl:MeOH, per a reduir la possibilitat de volatilització de la solució.

1. Preparació de la solució intermèdia amb el mix de patrons de 10 ppm

Es pipeteja 100 μL de cada una de les solucions estàndard de 5000 ppm* i es porten al matràs de 50 mL que conté HCl 32%. El matràs es manté fred en el bany tèrmic tota l'estona.

**Pels patrons que no hi ha solució estàndard, es pipeteja 100 μL de la solució mare preparada de 1000 ppm. Pels patrons que venen de 100 ppm es pipeteja 100 μL i es transfereix directament al vial de 10 mL sense dilució, per obtenir una concentració final d'1 ppm, 50 μL per obtenir 0,50 ppm i 25 μL per obtenir 25 ppm.*

2. Preparació de vials finals per a Headspace

S'afegeixen 10 ml de la solució de HCl al 16% al vial de headspace de 20 ml i s'hi afegeix el volum necessari per obtenir la concentració final desitjada, que són 0,25 ml, 0,50 ml i 1 ml de la solució intermèdia amb el mix de patrons, per obtenir concentracions finals de 0,25 ppm, 0,50 ppm i 1 ppm, preparant cada concentració per triplicat.

Els vials es tanquen immediatament després de l'addició i un cop acabada la preparació s'analitzen mitjançant GC-MS.

4.5. VALIDACIÓ DEL MÈTODE

La validació del mètode desenvolupat en aquest treball és la **validació interna**, que es duu a terme dins del mateix laboratori per assegurar la fiabilitat del mètode en condicions controlades a través de proves com la linealitat, límits de detecció i quantificació, precisió i recuperació.

La validació realitzada en aquest treball té com a objectiu principal confirmar la fiabilitat inicial del mètode analític desenvolupat, permetent donar per bons els resultats obtinguts. Tot i així, cal destacar que no es tracta d'una validació exhaustiva, ja que el projecte se centra fonamentalment en el desenvolupament metodològic i en establir les bases tècniques per a la seva futura aplicació.

5. RESULTATS I DISCUSIÓ

5.1. IDENTIFICACIÓ DELS PICS

En primer lloc, a partir d'una solució que conté una barreja d'1 ppm dels compostos aromàtics a analitzar, es correlacionen els pics amb el compost a partir del seu espectre de masses i la informació proporcionada per la llibreria d'espectres. A més, es van analitzar els patrons de manera individual per poder correlacionar amb més presició els compostos. Un cop identificats els compostos aromàtics, es repeteix el mateix procediment pels alifàtics.

La solució de compostos aromàtics conté 12 dels 14 compostos a analitzar, ja que són els compostos que pel moment es trobaven disponibles. Aquesta identificació prèvia ajuda a tenir una idea general de la correspondència dels pics. En les imatges *Fig. 9* i *Fig. 10* tenim els cromatogrames obtinguts de la solució de la barreja d'1 ppm dels compostos aromàtics i la dels alifàtics.

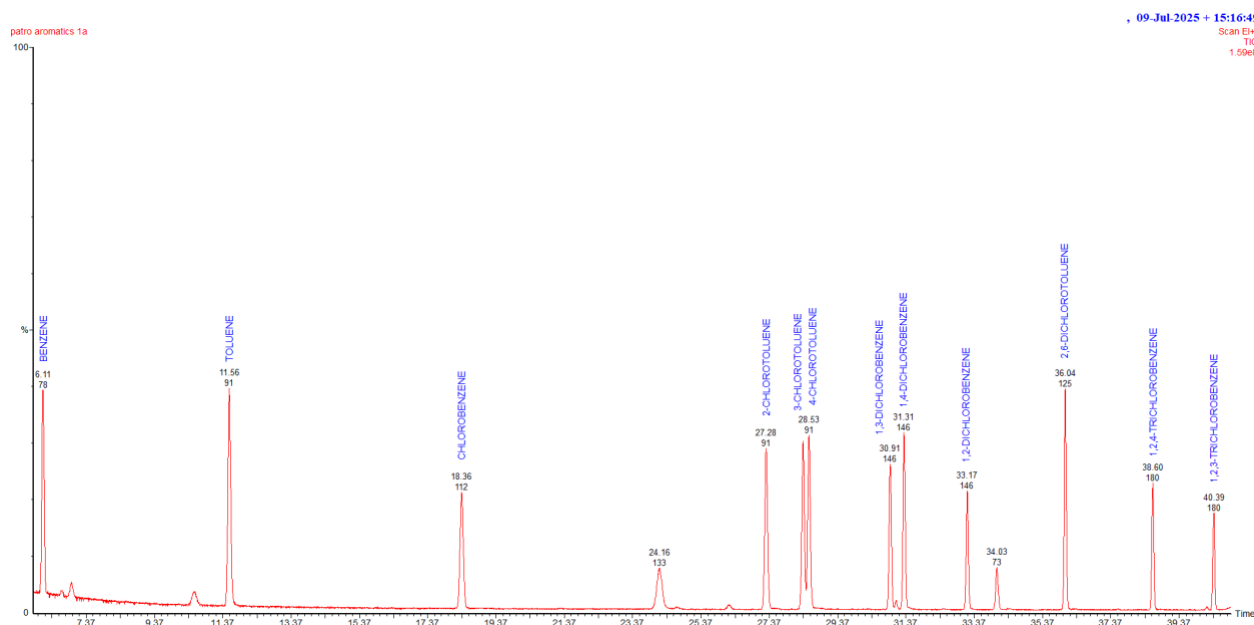


Fig. 9. Representació d'una secció del cromatograma de l'estàndard mixt d'aromàtics d'1 ppm.

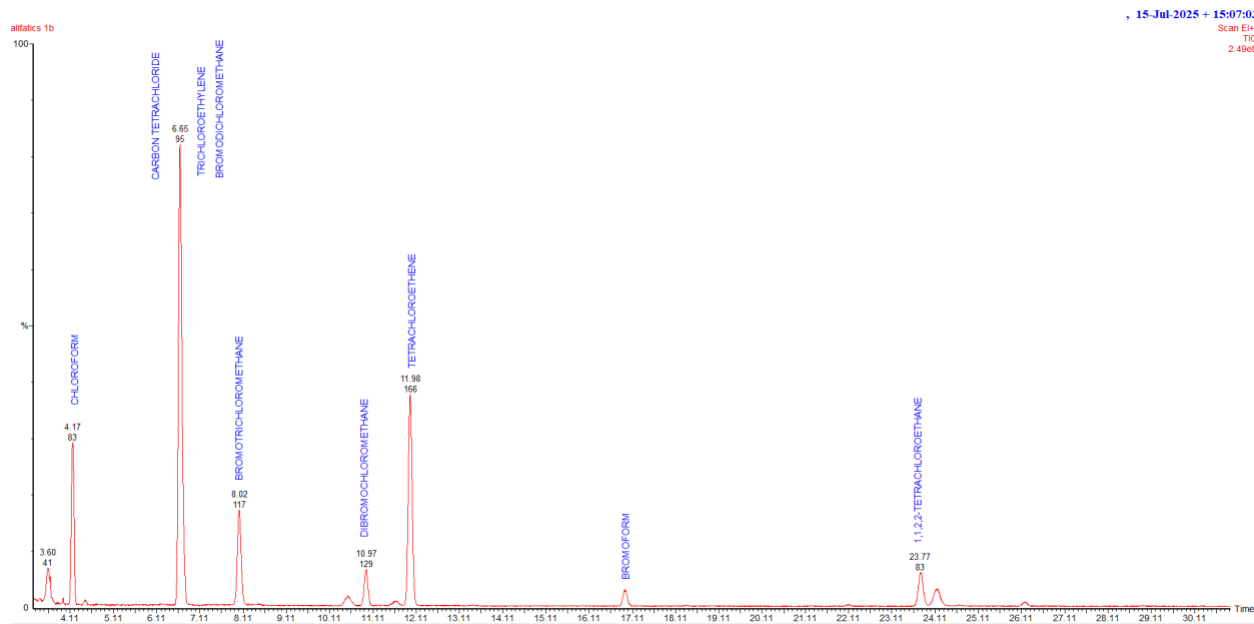


Fig. 10. Representació d'una secció del cromatograma de l'estàndard mixt d'alifàtics d'1 ppm.

Els isòmers 3-clorotoluè i el 4-clorotoluè apareixen en temps de retenció molt similars, és complicat separar-los i apareixen amb la base del pic conjunta. La solució per poder-los separar ha sigut retallar la finestra de marge d'error de detecció del pic de 0,2 a 0,1 per ambdós compostos.

Un cop escurçat el marge d'identificació del temps de retenció, com a resultat veiem que passa de confondre els pics a detectar el pic corresponent en cada cas.

El tetraclorur de carboni, el tricloroetilè i el bromodiclorometà apareixen en temps de retenció gairebé idèntics i no es poden distingir quan tenim tots els compostos en el mateix vial, veurem doncs que les seves àrees se sumen al temps de 6,66. Degut a la coelució dels compostos l'àrea obtinguda en aquest punt representa la suma de les seves contribucions. Aquesta limitació impedeix la quantificació individual en mostres on coexisteixen, tot i que el mètode continua sent útil per a la detecció conjunta de compostos halogenats.

5.2. CALIBRATGE

Per tal de construir la recta de calibratge s'ha utilitzat el model de la línia recta i el mètode que s'ha emprat per trobar els coeficients de la recta és el mètode dels mínims quadrats. Aquest model busca la recta de calibratge que faci que la suma dels quadrats de les distàncies verticals entre cada punt experimental i el valor predit pel model sigui mínima. Aquesta distància vertical s'anomena residual. En el calibratge per patró extern es representa l'àrea dels pics cromatogràfics en funció de la concentració d'anàlit.

Els límits d'especificació per als contaminants orgànics presents en les mostres d'àcid clorhídric s'han establert en 1 ppm, per tant, el calibratge es durà a terme en un rang de concentració comprès entre 0 i 1 ppm.

Així doncs, s'analitzen patrons dels diferents compostos individualment a concentracions de 0,25, 0,50 i 1ppm per triplicat. Recalculant el valor de les concentracions dels patrons, tenint en compte el volum afegit al diluir la mostra, tindrem concentracions finals de 0,2439, 0,4762 i 0,9091 ppm per les rectes d'aromàtics i d'alifàtics per separat i 0,2381, 0,4545 i 0,8333 ppm per les rectes del mix amb tots els compostos.

Cal tenir en compte que la solució amb els patrons conjunts, tant d'aromàtics com alifàtics, es va preparar més de 24h abans de ser analitzada.

En la *Taula 7* tenim recollits els temps de retenció (tR) de cada compost:

AROMÀTICS	tR	Teb (°C)	PM (g/mol)
Benzè	6,12	80,1	78,11
Toluè	11,56	110-110	92,14
Clorobenzè	18,40	132	112,55
1,2-Diclorobenzè	33,19	170-180	147
1,3-Diclorobenzè	30,92	172-173	147
1,4-Diclorobenzè	31,30	173	147
2-Clorotoluè	27,31	157-159	126,58
3-Clorotoluè	28,36	160-162	126,58
4-Clorotoluè	28,53	162	126,58
1,2,4-Triclorobenzè	38,58	214	181,4

1,2,3-Triclorobenzè	40,36	218-219	181,4
2,4-Diclorotoluè	-	200	161,03
2,6-Diclorotoluè	36,05	196-203	161,03
Hexaclorobenzè	-	323-326	284,8

ALIFÀTICS

Cloroform	4,17	60,5-61,5	119,37
Tetraclorur de carboni	6,66	76-77	153,8
1,1,1-tricloroetà	-	-	133,4
Tricloroetilè	6,66	86,7	131,38
Bromodiclorometà	6,73	87	163,83
Bromotriclorometà	7,99	105	198,27
Tetracloroetà	11,95	121	165,8
Dibromoclorometà	10,95	119-120	208,28
Bromoform	16,93	146-150	252,73
1,1,2,2-Tetracloroetà	23,78	147	167,8

Taula 7. Temps de retenció, temperatures d'ebullició i pesos moleculars dels diferents compostos.

Finalment, es fa la calibració amb solucions patrons mixtes. Primer, amb una solució mixta dels compostos aromàtics de la llista reduïda, després s'acaba de completar el mix amb tots els aromàtics disponibles al laboratori. Un cop calibrats els patrons a partir del mix es prepara un mix dels alifàtics seguint el mateix procediment i s'acaba per preparar un mix amb tots els compostos, tan aromàtics com alifàtics.

Linealitat, presició i repetibilitat

Els mètodes solen tenir més variabilitat a concentracions baixes i més estabilitat a concentració altes. Es calcula el coeficient de variació per mesurar la precisió relativa per avaluar com són de repetibles les mesures. Un CV % baix indica bona precisió (<10%). Es calcula el CV % per a cada nivell de concentració tenint en compte les 3 repeticions.⁶

A continuació, en les taules 8, 9 i 10 trobem recollides les dades de les corbes de calibratge, el coeficient de determinació (R^2) i el coeficient de variació (CV%) per a cada calibratge.

AROMÀTICS	Corba de calibratge	R^2	CV%
Benzè	$y = 7331260 x + 0$	0,999190	2,95 1,36 1,44
Toluè	$y = 9150100 x + 0$	0,998874	2,84 1,29 1,68
Clorobenzè	$y = 4267970 x + 0$	0,999457	2,98 0,98 1,01
1,2-Diclorobenzè	$y = 1844740 x + 0$	0,999429	3,03 0,21 0,38
1,3-Diclorobenzè	$y = 2767370 x + 0$	0,999528	2,69 1,27 0,60
1,4-Diclorobenzè	$y = 2333660 x + 0$	0,999693	3,06 0,21 0,52
2-Clorotoluè	$y = 4172850 x + 0$	0,998470	2,41 0,92 0,83
3-Clorotoluè	$y = 4664170 x + 0$	0,998671	3,17 1,11 0,99
4-Clorotoluè	$y = 3979120 x + 0$	0,999321	2,89 1,06 1,17
1,2,4-Triclorobenzè	$y = 1491690 x + 0$	0,999443	1,13 0,10 0,53
1,2,3-Triclorobenzè	$y = 1129340 x + 0$	0,998344	2,93 1,15 0,29

Taula 8. Rectes i CV % dels patrons aromatics.

ALIFÀTICS	Corba de calibratge	R ²	CV%
Cloroform	$y = 2629440 x + 0$	0,998005	1 1,58 2,39
Tetraclorur de carboni	$y = 4911410 x + 0$	0,997371	1,37 2,01 1,92
Tricloroetilè	$y = 4911410 x + 0$	0,997371	1,37 2,01 1,92
Bromodiclorometà	$y = 1536130 x + 0$	0,998158	0,89 1,03 2,33
Bromotriclorometà	$y = 1407190 x + 0$	0,991163	0,82 2,91 1,69
Tetracloroetà	$y = 2520290 x + 0$	0,992091	1,49 2,30 5,44
Dibromoclorometà	$y = 562360 x + 0$	0,998418	1,41 2,46 1,75
Bromoform	$y = 258833 x + 0$	0,994438	7,60 4,67 3,43
1,1,2,2-Tetracloroetà	$y = 691044 x + 0$	0,997431	0,90 1,84 2,86

Taula 9. Rectes i CV % dels patrons alifàtics.

AROMÀTICS I ALIFÀTICS	Corba de calibratge	R ²	CV%
Cloroform	$y = 2406190 x + 0$	0,997526	0,11 2,64 2,30
Benzè	$y = 6277970 x + 0$	0,997016	2,67 2,92 2,04
Tetraclorur de carboni	$y = 4236460 x + 0$	0,996262	0,43 2,21 2,71
Bromodiclorometà	$y = 1438530 x + 0$	0,997547	0,41 2,74 2,12

Tricloroetilè	$y = 4237040 x + 0$	0,996203	0,42 2,21 2,75
Bromotriclorometà	$y = 1177520 x + 0$	0,989992	3,07 1,44 3,11
Dibromoclorometà	$y = 5193280 x + 0$	0,991625	0,97 6,80 1,82
Toluè	$y = 8133130 x + 0$	0,994932	3,15 2,96 2,44
Tetracloroetè	$y = 2172930 x + 0$	0,994526	1,04 3,32 2,82
Bromoform	$y = 238281 x + 0$	0,993564	8,27 5,82 0,24
Clorobenzè	$y = 3870750 x + 0$	0,998310	1,57 2,52 2,00
1,1,2,2-Tetracloroetà	$y = 663760 x + 0$	0,996369	1,35 3,08 1,32
2-Clorotoluè	$y = 3729880 x + 0$	0,992764	2,97 3,32 2,14
3-Clorotoluè	$y = 4018700 x + 0$	0,993791	3,02 4,12 2,07
4-Clorotoluè	$y = 3398110 x + 0$	0,996041	3,33 3,05 2,23
1,3-Diclorobenzè	$y = 2384710 x + 0$	0,997894	1,81 3,89 1,84
1,4-Diclorobenzè	$y = 1998460 x + 0$	0,997609	1,65 4,10 2,02
1,2-Diclorobenzè	$y = 1607030 x + 0$	0,998211	1,32 3,18 1,88
1,2,4-Triclorobenzè	$y = 1222110 x + 0$	0,997016	0,94 4,33 2,38
1,2,3-Triclorobenzè	$y = 940398 x + 0$	0,995747	2,34 3,90 2,91

Taula 10. Rectes i CV % dels patrons aromatics i alifàtics.

En les taules 11, 12 i 13 tenim els resultats de la verificació de les rectes. La primera verificació (verificació 1) de 0,4762 ppm es va preparar més de 24h abans de ser analitzada, mentre que la verificació 2 es va preparar al mateix dia que es va analitzar.

AROMÀTICS	Conc. (ppm) verificació 1	Conc. (ppm) verificació 2
Benzè	0,35	0,48
Toluè	0,34	0,49
Clorobenzè	0,37	0,47
1,2-Diclorobenzè	0,34	0,50
1,3-Diclorobenzè	0,32	0,45
1,4-Diclorobenzè	0,22	0,51
2-Clorotoluè	0,25	0,57
3-Clorotoluè	0,31	0,47
4-Clorotoluè	0,31	0,56
1,2,4-Triclorobenzè	0,25	0,34*
1,2,3-Triclorobenzè	0,32	0,42
2,4-Diclorotoluè	-	-
2,6-Diclorotoluè	-	-
Hexaclorobenzè	-	-

Taula 11. Concentracions de la verificació del calibratge dels patrons aromàtics.

ALIFÀTICS	Conc. (ppm) verificació 1	Conc. (ppm) verificació 2
Cloroform	0,40	0,50
Tetraclorur de carboni	0,39	0,48
1,1,1-tricloroetà	-	-
Tricloroetilè	0,39	0,48
Bromodiclorometà	0,47	0,51
Bromotriclorometà	0,43	0,46
Tetracloroetà	0,30	0,50
Dibromoclorometà	0,49	0,51
Bromoform	0,39	0,50
1,1,2,2-Tetracloroetà	0,48	0,51

Taula 12. Concentracions de la verificació del calibratge dels patrons alifàtics.

Podem observar que la verificació dona més bons resultats amb la solució preparada el mateix dia.

AROMÀTICS I ALIFÀTICS	Conc. (ppm) verificació 1	Conc. (ppm) verificació 2
Cloroform	0,42	0,48
Benzè	0,67	0,57
Tetraclorur de carboni	0,49	0,50
Bromodiclorometà	0,49	0,48
Tricloroetilè	0,49	0,50
Bromotriclorometà	0,53	0,49
Dibromoclorometà	0,49	0,50
Toluè	0,80	0,55
Tetracloroetè	0,47	0,53
Bromoform	0,41	0,53
Clorobenzè	0,72	0,52
1,1,2,2-Tetracloroetà	0,47	0,48
2-Clorotoluè	0,70	0,64
3-Clorotoluè	1,00	0,52
4-Clorotoluè	0,80	0,63
1,3-Diclorobenzè	0,69	0,52
1,4-Diclorobenzè	0,56	0,60
1,2-Diclorobenzè	0,61	0,58
1,2,4-Triclorobenzè	0,79	0,41*
1,2,3-Triclorobenzè	0,73	0,50

Taula 13. Concentracions de la verificació del calibratge dels patrons aromàtics i alifàtics.

Pel que fa a la verificació de l'1,2,4 - Triclorobenzè, el reactiu es va esgotar a la preparació de la verificació 2 i és per aquest motiu que s'obtenen valors baixos. Es va verificar la recta per aquest compost amb una solució més antiga (guardada per més de 24h) que contenia 0,50 ppm d'1,2,4 - Triclorobenzè i els resultats obtinguts van ser de 0,34 ppm en la recta d'aromàtics i 0,41 ppm en la d'aromàtics i alifàtics.

5.3. ESTUDI DE LA COMPETÈNCIA ENTRE COMPOSTOS

Per avaluar si existia alguna diferència en analitzar els compostos individualment o en fer-ho de manera conjunta, es va dur a terme una comparació de les àrees d'un compost en diferents condicions. En el primer cas es compara l'àrea del clorbenzè quan s'analitza individualment amb quan s'analitza juntament amb els altres compostos aromàtics i quan es troba en solució amb tots els aromàtics i alifàtics.

ÀREA CLOROBENZÈ SOL	2.269.653
ÀREA CLOROBENZÈ AROMÀTICS	2.030.547
ÀREA CLOROBENZÈ AROMÀTICS I ALIFÀTICS	2.277.855

Taula 14. Comparació de les àrees del clorbenzè en diferents entorns.

En el segon cas es comparen les àrees de 3 compostos aromàtics, en la injecció de manera individual, quan es troba amb una solució mixta dels 3, quan es troben conjuntament amb els aromàtics i quan es troben acompanyats de tots els compostos. Per dur a terme la comparació de les àrees, es prepara una solució mixta amb només tres compostos aromàtics de la llista retallada, on s'hi afegeix el patró de més pes molecular, el de menys i un intermedi, que són 1,2,3-triclorobenzè, benzè i 4-clorobenzè.

	INDIVIDUAL	MIX DELS 3	AROMÀTICS	AROMÀTICS I ALIFÀTICS	PM
BENZÈ	3.510.745	3.565.930	3.453.267	3.544.061	78,11
1,2,3 - TRICLOROBENZÈ	686.071	424.322	552.803	473.194	181,4
4 CLOROTOLUÈ	2.384.431	2.366.956	1.908.399	2.184.174	126,6

Taula 15. Comparació de les àrees de tres compostos en diferents entorns

5.4. DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS EN UNA MOSTRA

Anàlisi mostra real

Per determinar el contingut d'orgànics en una mostra real d'HCl al 36% es dilueix la mostra a la meitat amb aigua en el vial Headspace. S'afegeix 5 ml d'aigua i 5 ml de mostra d'HCl per tenir una concentració total d'àcid menor al 20%. S'analitzen dues mostres, una mostra freda, mantinguda en una nevera en gel, i una mostra a temperatura ambient.

Les dues mostres mostren un espectre igual que el de la matriu d'HCl al 16%, fet que indica que estan lliures d'impureses. En quantificar la mostra també veiem que el contingut d'impureses és zero.

En dopar les mostres amb 0,50 ppm de clorobenzè obtenim uns resultats de 0,52 i 0,53 ppm per la mostra d'HCl en fred i d'HCl a temperatura ambient.

Anàlisi mostres 8B01 i 8B02

Per altra banda, s'analitzen dues mostres on esperarem trobar contaminants, ja que són mostres intermitges i per tant, no es tracta del producte final. Aquestes mostres tenen el nom assignat de 8B01 i 8B02.

Les mostres s'analitzen per cromatografia de gasos, pel mètode actual del laboratori, que determina MCB (clorobenzé) i ODB (1,2-diclorobenzé) i per L'anàlisi de carboni orgànic total (TOC) que determina la quantitat total de carboni orgànic present en una mostra. A més d'analitzar les mostres pel mètode en desenvolupament de GC-MS, per tal de fer un estudi comparatiu.

Els resultats es mostren en la taula següent:

Mostra	GC Agilent Calibratge 0,5 –5 ppm	GC-MS Perkin Calibratge 0,25 – 1ppm	TOC Calibratge 0 – 5 ppm
8B01	0 ppm Clorobenzè 0 ppm 1,2-diclorobenzè	0,06 ppm Clorobenzè	0,6228 ppm TOC
8B02	18,1 ppm Clorobenzè 0 ppm 1,2-diclorobenzè	25,20 ppm Clorobenzè 0,01 ppm 1,4-diclorobenzé 0,04 ppm Tetracloroetilè 0,19 ppm Cloroform	25 ppm NPOC (carboni orgànic no purgable)

Taula 16. Resultats dels diferents anàlisis en diferents equips del laboratori.

Cal destacar que la injecció en el GC Agilent és manual i proporciona més error que no pas la injecció automàtica del GC-MS Perkin. També s'ha de considerar que el valor de la concentració obtinguda es troba fora del calibratge de l'equip, força per sobre del nivell màxim i que, per tant, la quantificació no és tan bona.

6. CONCLUSIONS

S'ha desenvolupat un mètode analític mitjançant GC-MS amb extracció headspace per a la detecció i quantificació de compostos orgànics alifàtics i aromàtics en mostres d'àcid clorhídric. Aquest mètode analític inclou 3 mètodes: un per els compostos aromàtics, un pels alifàtics i un per tots els compostos aromàtics i alifàtics conjuntament.

S'han obtingut rectes de calibratge amb coeficients de determinació superiors a 0,99 en la majoria de compostos analitzats, i límits de detecció adequats per a concentracions inferiors a 1 ppm. A més s'ha pogut verificar que les rectes prediuen correctament la concentració dels anàlits en les mostres.

Les mostres reals analitzades han demostrat estar lliures d'impureses orgàniques detectables, fet que valida el mètode com a eina útil per al control de qualitat en la producció d'HCl classificat com a "Food-Grade".

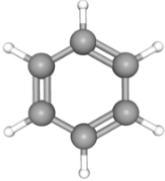
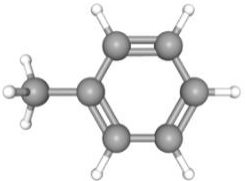
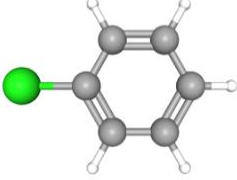
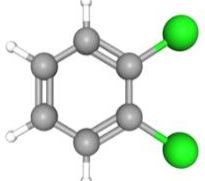
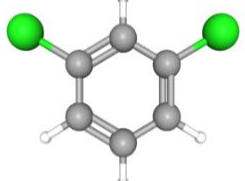
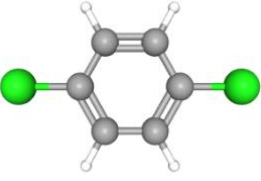
S'ha comprovat que les solucions analítiques presenten major estabilitat i resposta quan són analitzades en un interval inferior a 24 hores després de la preparació, destacant la importància del control temporal en el procés.

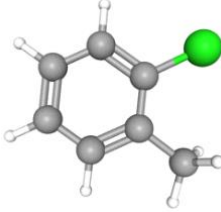
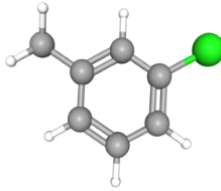
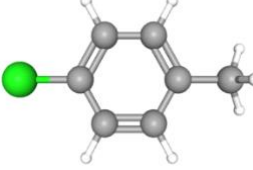
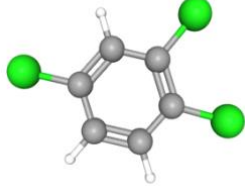
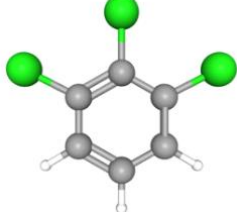
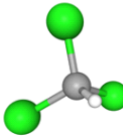
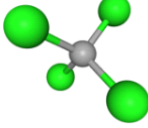
7. BIBLIOGRAFIA

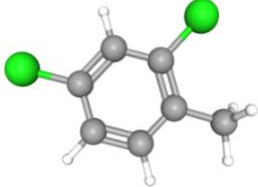
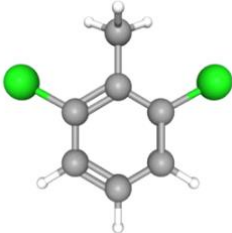
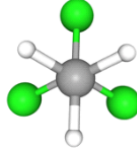
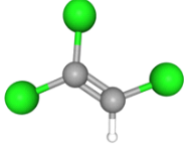
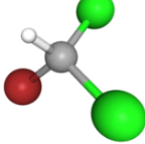
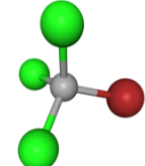
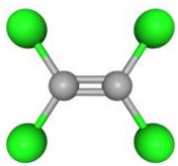
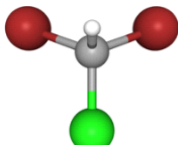
- 1 Ahuja, S. *Chromatography and Separation Science*; Academic Press: San Diego, CA, 2003.
- 2 PerkinElmer, Inc. (2011). *Clarus SQ 8: Manual del usuario*. Shelton, Connecticut: PerkinElmer, Inc. Part Number 09931018, Release A.
- 3 XIE, Wei-Qi; CHAI, Xin-Sheng. Rapid determination of moisture content in paper materials by multiple headspace extraction gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2016, vol. 1443, p. 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.03.059>
- 4 Agilent Technologies Inc. Agilent 7697A Headspace Sampler Advanced Operation. 2011. Manual Part Number: G4556-90016.
- 5 Agilent Technologies. *Guía de selección de columnas Agilent J&W para GC*. Agilent Technologies, 2011. Disponible a: <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5990-5488ES.pdf>
- 6 Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, J. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.; Buydens, L. M. C.; Jong, S. De; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*; 1997; Vol. 20B.
- 7 Covestro. 2025. "Covestro en España." *Covestro*. Recuperat el 4 de juliol de 2025 (<https://www.covestro.com/es/company/covestro-worldwide/spain/covestro-in-spain>)

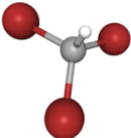
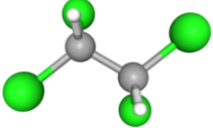
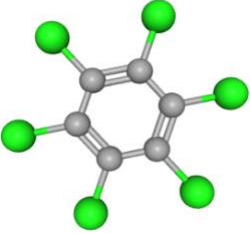
ANNEX

Llista de la seguretat química i estructura dels compostos

Compost	Seguretat química - pictogrames	Estructura
Benzè	   Flammable Irritant Health Hazard	
Toluè	   Flammable Irritant Health Hazard	
Clorobenzè	   Flammable Irritant Environmental Hazard	
1,2-Diclorobenzè	  Irritant Environmental Hazard	
1,3-Diclorobenzè	  Irritant Environmental Hazard	
1,4-Diclorobenzè	  Health Hazard Environmental Hazard	

2-Clorotoluè	 Irritant  Environmental Hazard	
3-Clorotoluè	 Irritant  Environmental Hazard	
4-Clorotoluè	 Irritant  Environmental Hazard	
1,2,4-Triclorobenzè	 Irritant  Environmental Hazard	
1,2,3-Triclorobenzè	 Irritant  Environmental Hazard	
Cloroform	 Acute Toxic  Health Hazard	
Tetraclorur de carboni	 Acute Toxic  Health Hazard	

2,4-Diclorotoluè	 Irritant  Health Hazard  Environmental Hazard	
2,6-Diclorotoluè	 Corrosive  Irritant  Environmental Hazard	
1,1,1-tricloroetà	 Irritant	
Tricloroetilè	 Irritant  Health Hazard	
Bromodiclorometà	 Irritant  Health Hazard	
Bromotriclorometà	 Irritant	
Tetracloroetà	 Health Hazard  Environmental Hazard	
Dibromoclorometà	 Irritant  Health Hazard	

Bromoform	  Acute Toxic Environmental Hazard	
1,1,2,2-Tetracloroetà	  Acute Toxic Environmental Hazard	
Hexaclorobenzè	  Health Hazard Environmental Hazard	

Taula 17. Seguretat química i estructura dels compostos.

Resultats del calibratge amb les condicions provisionals

AROMÀTICS I ALIFÀTICS	R ²
Benzè	-
Toluè	-
Clorobenzè	0,999935
1,2-Diclorobenzè	0,987774
1,3-Diclorobenzè	0,992692
1,4-Diclorobenzè	0,990584
2-Clorotoluè	0,999591
3-Clorotoluè	0,568607
4-Clorotoluè	0,986529
1,2,4-Triclorobenzè	0,998534
1,2,3-Triclorobenzè	0,999788
Cloroform	0,843359
Tetraclorur de carboni	0,967711
2,4-Diclorotoluè	-
2,6-Diclorotoluè	0,985395
1,1,1-tricloroetà	0,851791
Tricloroetilè	-
Bromodiclorometà	-
Bromotriclorometà	0,897820
Tetracloroetà	0,945634
Dibromoclorometà	0,907448
Bromoform	0,994431
1,1,2,2-Tetracloroetà	0,999988
Hexaclorobenzè	0,998368

Taula 18. Coeficients de determinació del mètode provisional.